

(5)

特開2001-214023

トなどで代表される有機過酸化物質、またはこれらと含糖ピロリン酸塩、スルホキシレート塩などで代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)などのアゾ系開始剤などが使用される。また、上記油性開始剤と水性開始剤とを組み合わせてもよい。組み合わせる場合の水溶性開始剤の添加比率は、全添加量の好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下である。さらに、重合開始剤は、重合系に一括または連続的に添加することができる。重合開始剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.1~1.5重量%、好ましくは0.2~0.7重量%である。

【0022】また、連鎖移動剤としては、公知のものが使用できる。具体的には、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、四塩化炭素、臭化エチレン、ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類、テルペン類、またはアクロレイン、メタクロレイン、アリールアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコール、 $\alpha$ -メチルスチレンのダイマーなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、一括添加、分割添加、または連続添加のいずれの方法でも差し支えない。連鎖移動剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.05~3重量%程度である。

【0023】乳化重合の際に使用される乳化剤としては、公知のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が挙げられる。具体的には、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウレイトリン酸ナトリウムなどの脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、リン酸系などのアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などのノニオン性界面活性剤が挙げられる。乳化剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.3~5.0重量%程度である。なお、重合温度は、30~95℃、好ましくは40~85℃で乳化重合することが望ましい。

【0024】(A) ゴム強化樹脂を乳化重合により製造する場合、得られる生成ラテックスは、ゴム状重合体(a)粒子のまわりに単量体成分(b)がグラフト重合した重合体と、単量体成分(b)だけの(共)重合体の混合物となる。この生成ラテックスを、通常、凝固剤で凝固し、ポリマー粉末を析出させ、分離、洗浄、乾燥することにより精製される。上記凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウムなどの無

機塩や、硫酸、塩酸などの酸を使用することができる。本発明では(C)成分としてポリカーボネートを用いるので、凝固剤としては、硫酸、塩酸などの酸を使用することが好ましい。本発明の(A)成分は、上記(A)ゴム強化樹脂1種であってもよいし、2種類以上の(A)ゴム強化樹脂をブレンドであってもよい。

【0025】代表的な(A)ゴム強化樹脂としては、ABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂などが挙げられる。

(A) ゴム強化樹脂としてABS樹脂、AES樹脂、またはASA樹脂を使用する場合、(A)成分中のゴム状重合体(a)の配合量は、好ましくは15~65重量%、さらに好ましくは20~60重量%〔ただし、

(a)+(b)=100重量%〕、グラフト率は、好ましくは25~140%、さらに好ましくは40~130%である。また、この場合、使用されるABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂中のマトリックス成分(アセトン可溶分:AS樹脂)の好ましいアクリロニトリル含有量は、1~35重量%、さらに好ましい2~30重量%、特に好ましくは3~27重量%である。

【0026】本発明の熱可塑性樹脂組成物中の(A)ゴム強化樹脂の使用量は、(A)~(C)成分中に、5~100重量部、好ましくは15~100重量部、さらに好ましくは25~100重量部である〔ただし、(A)+(B)+(C)=100重量部〕である。(A)成分が5重量部未満では、流動性が劣る。

【0027】次に、本発明の(B)熱可塑性樹脂は、ゴム状重合体の非存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分(b)を(共)重合して得られる。

(B)熱可塑性樹脂に使用される単量体成分(b)は、(A)ゴム強化樹脂で使用される単量体成分(b)と同様であり、全く同一の組成でも、異なってもよい。代表的な熱可塑性樹脂(B)としては、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなどが挙げられる。中でもAS樹脂が好ましい。これらの熱可塑性樹脂は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

(B)熱可塑性樹脂としてAS樹脂を使用する場合、AS樹脂中のアクリロニトリルの共重合量は、好ましくは10~45重量%、さらに好ましくは10~35重量%、特に好ましくは20~32重量%であり、使用されるAS樹脂の極限粘度( $\eta$ )は、好ましくは0.3~0.8dl/g、さらに好ましくは0.4~0.7dl/gである。上記(B)熱可塑性樹脂は、公知の重合法である乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合などで

(6)

特開2001-214023

製造されたものを使用できる。

【0028】本発明の熱可塑性樹脂組成物中の(B)熱可塑性樹脂の使用量は、(A)～(C)成分中に0～95重量部、好ましくは0～85重量部、さらに好ましくは0～75重量部である(ただし、(A)+(B)+(C)=100重量部)である。(B)熱可塑性樹脂が95重量部を超えると、耐衝撃性が劣る。

【0029】次に、本発明の(C)ポリカーボネートとしては、種々のジヒドロキシアリール化合物とホスゲンとの反応によって得られるもの(ホスゲン法)、あるいはジヒドロキシアリール化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応によって得られるもの(エステル交換法)が挙げられる。好ましいポリカーボネート樹脂は、芳香族ポリカーボネートである。代表的なポリカーボネートとしては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、すなわちビスフェノールAとホスゲンとの反応によって得られる芳香族ポリカーボネートである。脂肪族系のポリカーボネートは、熱安定性が劣り好ましくない。

【0030】ここで、ポリカーボネートの原料となるジヒドロキシアリール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン、ヒドロキノン、レゾルシンなどが挙げられる。また、芳香環上の水素原子が、ハロゲン(好ましくは臭素)や、メチル基、エチル基な

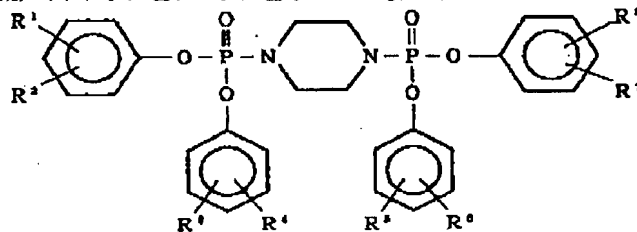
どの有機置換基で置換されているものも使用できるが、環境問題の点からは、芳香環へのハロゲンの導入は好ましくない。上記ジヒドロキシアリール化合物は、1種または2種以上で用いられる。特に好ましいものは、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、すなわちビスフェノールAである。

【0031】上記(C)ポリカーボネートの粘度平均分子量は、好ましくは15,000～35,000、さらに好ましくは17,000～28,000、特に好ましくは18,000～26,000である。また、特に本発明の熱可塑性樹脂組成物に、耐衝撃性を保持したまま高い流動性を付与したい場合の好ましいポリカーボネートの粘度平均分子量は、17,000～22,000である。上記範囲内であると、成形加工性の優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物が得られるが、ポリカーボネートの粘度平均分子量が15,000未満であると、高い耐衝撃性が得られない。一方、35,000を超えると流動性が劣る。また、分子量の異なる2種以上のポリカーボネートを用いることもできる。好ましい2種類のポリカーボネートの粘度平均分子量としては、18,000～22,000と26,000～29,000である。本発明の熱可塑性樹脂組成物中の(C)ポリカーボネートの使用量は、(A)～(C)成分中に、0～95重量部、好ましくは0～85重量部、さらに好ましくは0～75重量部である(ただし、(A)+(B)+(C)=100重量部)である。95重量部を超えると、流動性および剛性が劣る。

【0032】次に、本発明の(D)成分は、下記一般式(1)で表される有機リン酸アミド化合物である。

【0033】

【化3】



..... (1)

【0034】(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)本発明の(D)成分としては、下記化学式(2)～(4)で表される有機リン酸アミド化合物が好ましく、特に化学式(2)で表されるものが好ましい。また、(D)成分

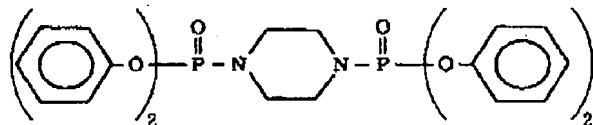
としては、単一化合物のほか、置換基、置換数の異なる混合物の状態で使用してもよい。

【0035】

【化4】

(7)

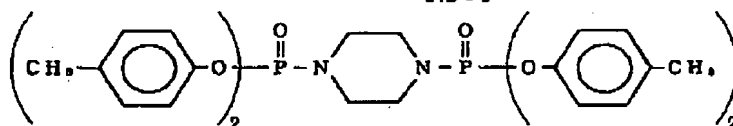
特開2001-214023



..... (2)

【0036】

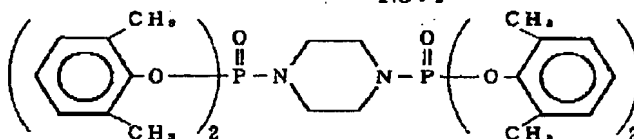
【化5】



..... (3)

【0037】

【化6】



..... (4)

【0038】本発明の(D)成分の製造法については、特に限定するものではないが、例えば、1,2-ジクロロエタン溶媒中でトリエチルアミンなどのアミン触媒存在下、ピペラジン1モルと、相当するジフェニルリン酸クロライド類2モルとを反応させることにより得ることができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物中の(D)有機リン酸アミド化合物の使用量は、上記(A)ゴム強化樹脂、(B)熱可塑性樹脂、(C)ポリカーボネートの合計100重量部に対して、1~50重量部、好ましくは3~40重量部、さらに好ましくは5~30重量部である。(D)成分の使用量が1重量部未満では、難燃性の改良効果がなく、一方、50重量部を超えると耐熱性、成形品外観が劣る。

【0039】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、さらに、(C)ポリカーボネートを必須成分とし、(A)~(C)成分の配合割合を限定することにより、耐衝撃性、耐熱性、難燃性を向上させることができる。(C)成分を必須とする場合、(A)成分の使用量は、(A)~(C)成分中に、好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは7~45重量部、特に好ましくは10~40重量部である[ただし、(A)+(B)+(C)=100重量部]である。50重量部未満では、流動性および剛性が劣り、一方、50重量部を超えると耐衝撃性、難燃性が劣る。また、(C)成分を必須とする場合の(B)成分の使用量は、(A)~(C)成分中に、好ましくは0~45重量部、さらに好ましくは0~30重量部、特に好ましくは0~20重量部である[ただし、(A)+

(B)+(C)=100重量部]である。45重量部を超えると耐衝撃性、難燃性が劣る。

【0040】さらに、(C)成分を必須とする場合の(C)成分の使用量は、(A)~(C)成分中に、好ましくは50~95重量部、さらに好ましくは55~93重量部、特に好ましくは60~90重量部である[ただし、(A)+(B)+(C)=100重量部]である。50重量部未満では、難燃性が劣り、一方、95重量部を超えると流動性および剛性が劣る。(C)成分を必須とする場合の(D)成分の使用量に関しては、上記と同様である。

【0041】本発明の熱可塑性樹脂組成物の難燃性に関しては、米國UL94規格垂直燃焼試験において、V-2相当の難燃性を達成することができる。また、(C)成分を必須とする熱可塑性樹脂組成物においては、V-0またはV-1相当の難燃性を達成することができる。

【0042】ここで、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、燃焼時のドリッピング(溶融液だれ)を防止するために、公知のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を配合することができる。PTFEとしては、通常の市販品を使用できる。配合されるPTFEの分子量は、好ましくは50万以上で、さらに好ましくは100万以上である。50万未満であると、ドリッピング防止効果が劣る。また、PTFEの平均粒径は、好ましくは90~600μm、さらに好ましくは100~500μm、特に好ましくは120~400μmである。90μm未満であると、ペレット化時に食い込み不良が発生し、吐出

(8)

特開2001-214023

が不安定となる。一方、600 $\mu$ mを超えると、熱可塑性樹脂組成物中での分散不良が起こり成形品外観を損なう。PTFEの比重は、好ましくは1.5~2.5g/ml、さらに好ましくは1.2~2.3g/mlである。また、PTFEの高密度は、好ましくは0.5~1.0g/ml、さらに好ましくは0.6~0.9g/mlである。

【0043】本発明の熱可塑性樹脂組成物にPTFEを配合すると、燃焼時のドリッピング防止が可能となるので、より高い難燃レベルを達成することができる。本発明のドリッピング防止用PTFEとして、PTFEを水などの分散媒に分散させたディスパーション型も使用できる。本発明の熱可塑性樹脂組成物にドリッピング防止用PTFEの配合量は、(A)~(C)成分の合計量100重量部に対して、好ましくは0.01~5.0重量部、さらに好ましくは0.1~3.0重量部である。0.01重量部未満であると、ドリッピング防止効果が小さい。一方、5.0重量部を超えると、熱可塑性樹脂組成物中での分散性が劣り、成形品外観を損なう。また、ベレット化の時にホッパーでの食い込み不良などの問題が生じることもある。

【0044】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらに剛性を付与することを目的として、公知の充填剤を配合することができる。充填剤としては、ワラストナイト、タルク、マイカ、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ロックファイラー、ミルドファイバー、炭素繊維、酸化亜鉛ウイスキー、テタン酸カリウムウイスキー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウムなどの充填剤が挙げられる。これらの中でも、タルク、マイカ、ガラス繊維が好ましく、特に好ましくはタルクである。上記充填剤は、1種単独で、または2種以上を混合して用いることもできる。例えば、タルクを充填剤として使用する場合、タルクの平均粒径として好ましくは0.5~20 $\mu$ m、さらに好ましくは1~15 $\mu$ m、特に好ましくは1.3~13 $\mu$ mである。平均粒径が0.5 $\mu$ m未満であると、混練時に凝集を起こし、成形品外観が劣り、一方、20 $\mu$ mを超えると耐衝撃性などの物性および成形品外観を損なう。

【0045】上記充填剤は、シランカップリング剤で表面を処理したものも使用できる。シランカップリング剤の配合量は、充填剤に対して、好ましくは0.1~5重量%、さらに好ましくは0.5~3重量%である。シランカップリング剤としては、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、ヒドロキシル基などの官能基を有するものが使用できる。中でもエポキシ基、アミノ基を有するものが好ましい。これらの充填剤の配合量は、本発明の(A)~(C)成分の合計量100重量部に対し、好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは10~45重量部である。充填剤の配合量が5重量部未満であると、充填剤

配合による剛性付与効果が小さく、一方、50重量部を超えると、耐衝撃性、成形品外観を損なう。

【0046】なお、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、公知の耐候(耐光)剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤(染料、顔料など)、帯電防止剤、シリコンオイル、カップリング剤、抗菌剤、防カビ剤、発泡剤などの添加剤を、要求される性能を損なわない範囲で配合することができる。このうち、耐候剤としては、リン系、イオウ系の有機化合物、水酸基、ビニル基を含有する有機化合物が好ましい。また、帯電防止剤としては、ポリエーテル、アルキル基を有するスルホン酸塩などが挙げられる。これらの添加剤の配合量は、本発明の(A)~(C)成分の合計量100重量部に対し、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部である。

【0047】さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、要求される性能に応じて、他の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの他の(共)重合体を配合することができる。ここで他の(共)重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ステレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミドエラストマー、ポリアミドイミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリエーテルエステルアミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂などが挙げられる。上記他の(共)重合体は、1種単独で使用することも、または2種以上をブレンドして用いることもできる。上記他の(共)重合体の配合量は、本発明の(A)~(C)成分の合計量100重量部に対し、好ましくは1~150重量部、さらに好ましくは5~100重量部である。

【0048】上記他の(共)重合体のうち、ポリアミドエラストマー、ポリエーテルエステルアミドなどを配合することで、持続性帯電防止機能の付与が可能である。これらの(共)重合体の配合量は、本発明の(A)~(C)成分の合計量100重量部に対し、好ましくは1~30重量部、さらに好ましくは2~20重量部である。さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、流動性を向上させるために、低分子量のポリエチレンを配合することもできる。

【0049】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種押し出し機、パンバリーミキサー、ニーダー、ロール、フィーダーニーダーなどを用い、各成分を混練りすることによって得られる。好ましい製造方法は、押し出し機、パンバリーミキサー、なかでも2軸押し出し機を用いる方法である。各成分を混練りするに際しては、各成分を一括して混練りしてもよく、数回に分けて添加混練りしてもよい。混練りは、押し出し機で多段添加式で混練りしてもよく、またパンバリーミキサー、ニーダーなどで混練りし、その後、押し出し機でベレット化することもで

(9)

特開2001-214023

きる。このようにして得られる本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し成形、真空成形、異形押し出し成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形などによって、各種成形品に成形することができる。上記成形法によって得られる各種成形品は、耐衝撃性、流動性、難燃性に優れており、O・A・家電分野、電子・電気・通信分野、コンピュータ分野などの各種パーツ、ハウジング、シャーシ、トレイ、中でも特に、パソコン、DVD、CD-ROMの筐体・トレイ材料に最適である。さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物にレーザーマーキング技術を用いて、印字、マーキングすることができるため、各種プレート、キーボード材料などにも適している。

#### 【0050】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例および比較例中、部および％は特に断らない限り重量基準である。また、実施例および比較例中の各種評価は、次のようにして測定した値である。

#### 【0051】平均粒径

ゴム状重合体(a)の平均粒径は、あらかじめ乳化状態で合成したラテックスの粒径がそのまま樹脂中の分散粒子の粒径を示すことを電子顕微鏡で確認したので、ラテックス中の分散粒子の粒径を、光散乱法で測定した。測定機器は、大塚電子(株)製、レーザー粒径解析システムLPA-3100を用い、70回積算でキュムラント法を用い、粒径を測定した。

#### グラフト率

上記本文中に記載

#### 極限粘度[η]

試料をアセトン中に投入し、振とう機で6時間振とうし、これを、遠心分離機(回転数23,000rpm)で60分間遠心分離し、不溶分と可溶分とを分離した。この可溶分を真空乾燥機で充分乾燥した。この可溶分をメチルエチルケトンに溶解させ、濃度の異なるものを5点作り、ウペローデ粘度管を用い、30℃で各濃度の還元粘度を測定した結果から、極限粘度[η]を求めた。

【0052】耐衝撃性アイソット(Izod)衝撃強度(株)日本製鋼所製、射出成形機J100E-C5を用い、シリンダー温度240℃、金型温度50℃で、ノッチ付き試験片(64mm×12.7mm×6.4mm)を成形し、ASTM D256に準じてアイソット衝撃強度(J/m)を測定した。

#### メルトフローレート(MFR)

ASTM D1238に準じてMFR(g/10分)を測定した。測定荷重は10kgf、測定温度は、上記

(C)成分を配合したものは240℃、(C)成分を配合しないものは220℃である。

#### 【0053】耐熱性(熱変形温度)

幅12.8mm×長さ128mm×厚み12.8mmの試験片を使用し、ASTM D648に準拠して、曲げ応力18.5kgf/cm<sup>2</sup>で測定した。

#### 剛性(曲げモジュラス)

ASTM D790に準拠して、曲げモジュラス(kgf/cm<sup>2</sup>)を測定した。

試験片;102mm×25mm×3.2mm

曲げ速度;15mm/min

#### 成形品外観

150mm×150mm×3mmの平板を成形する際に、成形品の外観を目視評価した。目視にて、ゲート付近のムラ、ウェルドが、問題ないものを○(良好)、目立つものを×(不良)として、下記の評価基準で判断した。良好 ○>△>× 劣る

#### 難燃性

UL-94垂直燃焼試験に準拠して測定した。使用した試験片は、長さ127mm×幅12.7mm×厚み1.6mmである。評価結果は、not Vは、難燃性が垂直試験に不適合を表す。

#### 【0054】参考例1((A)成分の調整)

(A-1)攪拌機を備えた内容積7リットルのガラス製フラスコに、イオン交換水100部、不均化ロジン酸カリウム1.5部、t-ブチルメルカプタン0.1部、

(a)成分としてポリブタジエン(平均粒径280nm)40部(固形分換算)、スチレン15部、およびアクリロニトリル5部を投入した。攪拌しながら45℃まで昇温後、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第1鉄0.003部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート・2水和物0.2部、およびイオン交換水15部よりなる活性剤水溶液、ならびにジソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部を添加し、1時間反応を続けた。

【0055】その後、イオン交換水50部、不均化ロジン酸カリウム1部、t-ブチルメルカプタン0.1部、ジソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.2部、スチレン30部、およびアクリロニトリル10部からなるインクレメンタル重合成分を3時間にわたって連続的に添加し、重合反応を続けた。添加終了後、さらに攪拌しながら1時間反応を続けたのち、2,2-メチレンビス(4-エチレン-6-tert-ブチルフェノール)0.2部を添加し、反応生成物をフラスコより取り出した。次いで、反応生成物のラテックスを硫酸2部を用いて凝固させ、良く水洗したのち、脱水し、75℃で24時間乾燥し、白色粉末状のゴム強化樹脂を得た。得られたゴム強化樹脂(A-1)のグラフト率は52%、極限粘度[η]は0.44dl/gであった。

【0056】(A-2)上記(A-1)と同様にして、ポリブタジエン/スチレン/アクリロニトリル=15/64/21(部)の組成で、ゴム強化樹脂(A-2)を得た。グラフト率は118%、極限粘度[η]は0.3

(10)

特開2001-214023

2 dl/gであった。

【0057】(A-3) 攪拌機を備えた内容積7リットルのガラス製フラスコに、イオン交換水115部、不均化ロジン酸カリウム0.6部、(a)成分としてポリブタジエン(平均粒径300nm)25部(固形分換算)、およびスチレン30部を投入した。攪拌しながら40℃まで昇温後、ピロリン酸ナトリウム0.2部、硫酸第1鉄0.004部、デキストロース0.25部、およびイオン交換水8部よりなる活性剤水溶液、ならびにクメンハイドロパーオキサイド0.05部を添加し、2時間かけて80℃に昇温した。

【0058】添加終了1時間後、イオン交換水50部、不均化ロジン酸カリウム0.8部、クメンハイドロパーオキサイド0.1部、およびスチレン45部からなるインクレメンタル重合成分を2時間にわたって連続的に添加し、重合反応を続けた。連続添加終了後、ピロリン酸ナトリウム0.11部、硫酸第1鉄0.002部、デキストロース0.12部、およびイオン交換水5部よりなる活性剤水溶液、ならびにクメンハイドロパーオキサイド0.08部を添加し、さらに1時間攪拌を続けた後、反応生成物をフラスコより取り出した。次いで、反応生成物のラテックスを硫酸2部を用いて凝固させ、良く水洗したのち、脱水し、75℃で24時間乾燥し、白色粉末状のゴム強化樹脂を得た。得られたゴム強化樹脂(A-3)のグラフト率は126%、極限粘度 $[\eta]$ は0.63 dl/gであった。

【0059】(A-4) 上記(A-1)の調製法において、t-ドデシルメルカプタン、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドの量を変量し、ゴム強化樹脂(A-4)を得た。グラフト率は8%、極限粘度 $[\eta]$ は0.58 dl/gであった。

(A-5) 上記(A-2)の調製法において、t-ドデシルメルカプタン、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドの量を変量し、ゴム強化樹脂(A-5)を得た。グラフト率は161%、極限粘度 $[\eta]$ は0.36 dl/gであった。

【0060】参考例2〔(B)成分の調整〕

(B-1) 攪拌機を備えた内容積30リットルの重合器2基を連結し、第1基目の重合器にスチレン7.5 kg/Hr、アクリロニトリル2.5 kg/Hr、トルエン3.0 kg/Hr、t-ブチルパーオキシラウレイト0.05 kg/Hr、t-ドデシルメルカプタン0.01 kg/Hrを連続的に供給し、重合温度110℃、平

均滞留時間2.0 Hrで重合した。さらにその重合中間物を、供給量と同量連続的に取り出し、外部に設けられたポンプにより、第2基目の重合器へ供給した。さらに第2基目の重合器において、重合温度130℃、平均滞留時間2.0 Hrで重合した。得られたAS樹脂(B-1)溶液(重合転化率80%)は、二軸三段ベント付き押し出し機を使用し、直接未反応単量体と溶剤とを脱揮回収して再使用するとともに、AS樹脂(B-1)をペレットとして回収した。得られたAS樹脂(B-1)中のスチレン/アクリロニトリル比率は、73/27

(%)、極限粘度 $[\eta]$ は0.50 dl/gであった。

【0061】参考例3〔(C)成分の調整〕

(C-1) ポリカーボネートとしては、三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製の商品名NOVAREX 7022Aを使用した。

【0062】参考例4〔(D)成分の調整〕

(D-1) 攪拌機、還流管、滴下ロートを備えた2リットルのフラスコ容器にビベラジン34.4 g、トリエチルアルミン80.0 g、および1,2-ジクロロエタン800 gを仕込み、攪拌下、内温を15℃に保ちながら滴下ロートを用いてジフェニルリン酸クロライド214.8 gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに6時間攪拌を続け反応を完結させた。その後、反応溶液の溶媒を減圧除去してから、反応生成物を温水中に投入し、塩を除去した。さらに1,2-ジクロロエタンを使用して再結晶精製し、上記化学式(2)で表される化合物の無色針状結晶を得た。総合収率は89.6%、得られた化合物の融点は184℃であった。

【0063】参考例5〔その他の添加剤の調整〕

ドリッピング防止用PTFEとして、ヘキスト株式会社製、商品名TF1620を使用した。また充填剤(タルク)として、日本タルク株式会社製、商品名MICRO ACE (P-3)を使用した。

【0064】実施例1~6、比較例1~11

上記各成分を表1~3の配合割合で、混合し、ベント付き二軸押し出し機を用い、シリンダー設定温度240℃で温練り押し出しして、ペレット化した。得られたペレットを充分乾燥した後、(株)日本製鋼所製J100Eを用いて射出成形により各評価用試験片を得た。これらの試験片を用い、上記評価法で評価した。評価結果を表1~3に示す。

【0065】

【表1】

(11)

特開2001-214023

実施例	1	2	3	4	5	6
配合処方 (部)						
(A) 成分; (A-1)	25	-	-	25	-	25
(A-2)	-	100	-	-	40	-
(A-3)	-	-	100	-	-	-
(A-4)	-	-	-	-	-	-
(A-5)	-	-	-	-	-	-
(B) 成分; (B-1)	75	-	-	5	-	-
(C) 成分; (C-1)	-	-	-	70	60	75
(D) 成分; (D-1)	10	15	15	12	20	10
添加剤; PTFE	-	-	-	0.3	0.3	0.2
タルク	-	-	-	-	-	20
(A) 成分の物性						
グラフト率 (%)	52	118	126	52	118	52
極限粘度 (dl/g)	0.44	0.32	0.62	0.44	0.32	0.44
熱可塑性樹脂組成物						
アイソット衝撃強度	137	157	127	176	108	127
MFR (g/10min)	59	52	41	83	86	38
熱変形温度 (℃)	83	81	83	92	87	91
曲げモジュラス	2,820	2,690	2,780	2,840	2,820	5,020
成形品外観	◎	◎	◎	◎	◎	○
疎水性 (DL94 垂直)	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0

【0066】

【表2】

(12)

特開2001-214023

比較例	1	2	3	4	5
配合処方(部)					
(A) 成分;(A-1)	4	-	-	25	25
(A-2)	-	-	-	-	-
(A-3)	-	-	-	-	-
(A-4)	-	25	-	-	-
(A-5)	-	-	25	-	-
(B) 成分;(B-1)	96	75	75	75	75
(C) 成分;(C-1)	-	-	-	-	-
(D) 成分;(D-1)	10	10	10	0.5	60
添加剤;PTFE	-	-	-	-	-
タルク	-	-	-	-	-
(A) 成分の物性					
グラフト率(%)	52	8	161	52	52
極限粘度(dI/g)	0.44	0.58	0.36	0.44	0.44
熱可塑性樹脂組成物					
アイソット衝撃強度	25	137	108	152	196
MFR (g/10min)	48	52	29	28	126
熱変形温度(°C)	84	80	83	92	64
曲げモジュラス	3,140	2,800	3,040	2,990	2,350
成形品外観	△	×	△	○	△
難燃性(UL94 垂直)	V-2	V-2	not V	not V	V-2

【0067】

【表3】



(13)

特開2001-214023

比較例	6	7	8	9	10
<b>配合処方 (部)</b>					
(A) 成分; (A-1)	4	-	-	25	25
(A-2)	-	-	-	-	-
(A-3)	-	-	-	-	-
(A-4)	-	25	-	-	-
(A-5)	-	-	25	-	-
(B) 成分; (B-1)	-	-	-	-	-
(C) 成分; (C-1)	96	75	75	75	75
(D) 成分; (D-1)	10	10	10	0.5	60
添加剤; PTFE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
タルク	-	-	-	-	-
<b>(A) 成分の物性</b>					
グラフト率 (%)	52	8	161	52	52
極限粘度 (dl/g)	0.44	0.58	0.38	0.44	0.44
<b>熱可塑性樹脂組成物</b>					
アイソット衝撃強度	446	181	162	127	206
MFR (g/10min)	19	75	81	48	166
熱変形温度 (°C)	118	89	92	95	69
曲げモジュラス	2,110	2,710	2,820	3,020	2,350
成形品外観	○	×	△	△	×
難燃性 (UL94 垂直)	V-0	V-0	not V	not V	V-0

【0068】表1の実施例1～6より明らかなように、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、いずれも耐衝撃性、流動性、耐熱性、剛性、成形品外観、および難燃性のバランスに優れている。

【0069】一方、表2～3において、比較例1は、

(A) 成分の使用量が本発明の範囲外で少なく、(B) 成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、耐衝撃性が劣る。比較例2、比較例7は、(A) 成分のグラフト率が本発明の範囲外で低い例であり、成形品外観が劣る。比較例3、比較例8は、(A) 成分のグラフト率が本発明の範囲外で高い例であり、難燃性が劣る。比較例4、比較例9は、(D) 成分の使用量が本発明の範囲外で少ない例であり、難燃性が劣る。比較例5は、(D) 成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、耐熱性が劣る。比較例6は、(A) 成分の使用量が本発明の範

範囲外で少なく、(C) 成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、流動性および剛性が劣る。比較例10は、(D) 成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、耐熱性および成形品外観が劣る。

【0070】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、流動性、難燃性に優れており、その成形品は、OA・家電分野、電子・電気・通信分野、コンピュータ分野などの各種パーツ、ハウジング、シャーシ、トレイ、中でも特に、パソコン、DVD、CD-ROMの筐体・トレイ材料に最適である。さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物にレーザーマーキング技術を用いて、印字、マーキングすることができるため、各種プレート、キーボード材料などにも適している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
C08L 33/08  
33/18  
69/00

識別記号

F I  
C08L 33/08  
33/18  
69/00

ターコード (参考)

(14)

特開2001-214023

(72) 発明者 野呂 雅彦  
東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ  
ポリマー株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BC03X BC04X BC06X BC07X  
BG05X BG06X BC10X BH02X  
BN06W BN11W BN15W CG01Y  
CH02Y CN01Y CN03Y EW156  
FD136  
4J026 AA12 AA13 AA14 AA17 AA49  
AA68 AA69 AB02 AB44 AC02  
AC11 AC12 AC16 AC32 BA05  
BA06 BA07 BA27 BA31 BA35  
BA38 BB03 DA04 DB04 FA03  
GA09